

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 06-009885

(43) Date of publication of application : 18.01.1994

(61) Int.Cl. C08L101/00

C08F 8/14

C08L 89/00

C08L 89/00

D06N 7/00

(21) Application number : 04-189981 (71) Applicant : SUMITOMO SEIKA CHEM CO LTD
YASUI MITSUO

(22) Date of filing : 23.06.1992 (72) Inventor : TAKAGI SHUJI
KITAGISHI NOBUYUKI
HISHIKI MICHITAKA
YASUI MITSUO

(54) LEATHER-LIKE FORMED PRODUCT USING ESTERIFIED PROTEIN

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide a resin composition which comprises a thermoplastic resin and a specific protein at a specific ratio, and is useful as a leather-like formed products because it has excellent affinity, moisture-releasing properties, permeability to moisture and skin feeling.
CONSTITUTION: The resin composition comprises (A) 100 pts.wt. of a thermoplastic resin such as polyethylene and (B) 1 to 50 pts.wt. of an esterified protein prepared by esterifying a protein such as gelatin, collagen, cassia or leather powder with a polyfunctional alcohol such as diethylene glycol to extend the side chains having carboxyl groups or a protein derivative prepared by further reacting functional groups originated from polyfunctional alcohols existing in the side chains of the esterified protein. The resultant composition is formed to give a leather-like article.

LEGAL STATUS [Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(20) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-9885

(43)公開日 平成6年(1994)1月18日

| (50)Int.Cl* | 識別記号 | 序内整理番号 | P.I. | 技術表示箇所 |
|-------------|-------|---------|------|--------|
| C08L 101/00 | L S Y | 7242-4J | | |
| C08F 8/14 | M CN | 7308-4J | | |
| C08L 89/00 | L S E | 7415-4J | | |
| | L S F | 7415-4J | | |
| D06N 7/00 | | 7141-4F | | |

審査請求、未請求、請求項の数 6(全 7 頁)

| | | | |
|----------|-----------------|---------|---|
| (21)出願番号 | 特願平4-189981 | (71)出願人 | 000199661 住友精化株式会社 兵庫県加古郡播磨町宮西348番地の1 |
| (22)出願日 | 平成4年(1992)6月23日 | (71)出願人 | 591226597 安井 三雄 京都府向日市寺戸町波川15-16 |
| | | (72)発明者 | 高木 修治 大阪市中央区北浜4丁目7番28号 住友精化株式会社大阪本社内 |
| | | (72)発明者 | 北岸 信之 兵庫県加古郡播磨町宮西348番地の1 住友精化株式会社第1研究所内 |
| | | (74)代理人 | 弁理士 細田 芳徳 |
| | | | 最終頁に続く |

(54)【発明の名称】 エステル化タンパク質を用いて得られる皮革様成形品

(57)【要約】

【構成】 A、熱可塑性樹脂：100重量部、およびB：タンパク質と多官能性アルコールとを反応させてエステル化を行い、タンパク質の側鎖のカルボキシル基を鎮蔽したタンパク質のエステル化物あるいは前記タンパク質のエステル化物側鎖に存在する多官能性アルコール由来の官能基を更に反応させて得られるタンパク質誘導体：1～50重量部とからなる皮革様成形品用樹脂組成物、および該組成物を成形して得られる皮革様成形品。

【効果】 本発明の皮革様成形品用樹脂組成物は、天然のタンパク質を化学修飾し、熱可塑性樹脂との親和性を強くしたものを構成成分としているため、該化学修飾タンパク質が均一に熱可塑性樹脂中に分布している。そのため本発明の皮革様成形品用樹脂組成物を用いて皮革様成形品とした場合には、吸湿性、放湿性、透湿性、肌触り感の良好なものが得られる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 A、熱可塑性樹脂：100重量部、およびB：タンパク質と多官能性アルコールとを反応させてエステル化を行い、タンパク質の側鎖のカルボキシル基を鎖延長したタンパク質のエステル化物あるいは前記タンパク質のエステル化物側鎖に存在する多官能性アルコール由來の官能基を更に反応させて得られるタンパク質誘導体：1～50重量部とからなる皮革様成形品用樹脂組成物。

【請求項2】 タンパク質がゼラチン、コラーゲンまたはカゼインである請求項1記載の皮革様成形品用樹脂組成物。

【請求項3】 タンパク質が皮革粉である請求項1記載の皮革様成形品用樹脂組成物。

【請求項4】 A、熱可塑性樹脂：100重量部、およびB：タンパク質と多官能性アルコールとを反応させてエステル化を行い、タンパク質の側鎖のカルボキシル基を鎖延長したタンパク質のエステル化物あるいは前記タンパク質のエステル化物側鎖に存在する多官能性アルコール由來の官能基を更に反応させて得られるタンパク質誘導体：1～50重量部とからなる組成物を成形して得られる皮革様成形品。

【請求項5】 タンパク質がゼラチン、コラーゲンまたはカゼインである請求項4記載の皮革様成形品。

【請求項6】 タンパク質が皮革粉である請求項4記載の皮革様成形品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、エステル化タンパク質を用いた皮革様成形品用樹脂組成物および該組成物を成形して得られる吸湿性、放湿性、透湿性、肌触り感の良好な皮革様成形品に関する。

【0002】

【従来の技術・発明が解決しようとする課題】 従来、合成樹脂成形品としてポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ABS、ナイロンなどが広く利用されているが、吸湿性、放湿性に乏しいため床材、壁材あるいは農業用フィルムなどに使用した場合、水分が結露したり、静電気を帯びやすいなどの問題があった。これらを防ぐ目的のため、樹脂中に界面活性剤、水溶性樹脂などを練り込む方法が提案されているが未だ十分なもののは得られていない。また、別の方法としてゼラチンなどを練り込む方法も提案されているがこの場合は、ゼラチンと熱可塑性樹脂との親和力が弱いため混合により成形品の強度が低下するおそれがあり、その添加量が制限されるなどの問題があった。本発明の目的は、得られる成形品が吸湿性、放湿性、透湿性、肌触り感の良好なものを作成できる皮革様成形品用樹脂組成物、および該組

成物により得られる皮革様成形品を提供することにある。

【0003】

【課題を解決するための手段】 本発明者は、上記の状況に鑑み、從来からの合成樹脂成形品等の有する欠点を克服した皮革様成形品を製造するための皮革様成形品用樹脂組成物を提供するため試験検討した。即ち、ゼラチンを配合することにより成形品の吸湿性、放湿性、透湿性、肌触り感の向上が図れることに着目し、これらの材料の特性を活かしながら、しかも添加量が該特性を向上させるに十分な量配合できる方法について試験検討した。その結果、ゼラチンと熱可塑性樹脂との親和性を強くするためには、本来水溶性であるゼラチンに疎水性を付与すればよく、このためにはエステル化タンパク質を用いることにより優れた効果が得られることを見出し本発明に到達した。

【0004】 即ち、本発明の要旨は、

(1)

A、熱可塑性樹脂：100重量部、およびB：タンパク質と多官能性アルコールとを反応させてエステル化を行い、タンパク質の側鎖のカルボキシル基を鎖延長したタンパク質のエステル化物（以下、単にタンパク質のエステル化物という）あるいは前記タンパク質のエステル化物側鎖に存在する多官能性アルコール由來の官能基を更に反応させて得られるタンパク質誘導体（以下、単にタンパク質誘導体という）：1～50重量部とからなる皮革様成形品用樹脂組成物、および

(2) 該組成物を成形して得られる皮革様成形品に関する。

【0005】 本発明におけるエステル化タンパク質は、タンパク質のエステル化物またはタンパク質誘導体を意味するものであり、具体的には次のようなものが例示される。

(1) タンパク質の水溶液、微粉末あるいはその懸濁液と過剰の多官能性アルコールを反応させてエステル化を行い、タンパク質側鎖のカルボキシル基を鎖延長したタンパク質のエステル化物、(2) 多官能性アルコールとして多価アルコールを用い、鎖延長された側鎖に存在する多価アルコール由來の水酸基にイソシアネート基を持つ化合物を反応させウレタン化したタンパク質誘導体、

(3) 多官能性アルコールとして多価アルコールを用い、鎖延長された側鎖に存在する多価アルコール由來の水酸基にエポキシ基を持つ化合物を反応させ、次いで樹脂化したタンパク質誘導体、並びに、(4) 多官能性アルコールとして不飽和結合を有するアルコールを用い、鎖延長された側鎖に存在する該アルコール由來の不飽和基に重合開始剤の存在下、ビニルモノマーを付加重合させるか、または合成高分子をグラフト重合させるか、あるいは合成高分子に該不飽和基を有するタンパク質のエステル化物をグラフト重合させたタンパク質誘導体であ

る。

【0006】このような本発明で用いるタンパク質のエステル化物あるいはタンパク質誘導体を合成するためには、まず第一段階として、タンパク質を構成するアミノ酸の側鎖のカルボキシル基に、多官能性アルコールを反応させてエステル化により鎖延長させ、タンパク質側鎖に多官能性アルコール由来の官能基を持つ、タンパク質のエステル化物を調製する。そして、第二段階として、有機溶媒、たとえばトルエン、ジメチルホルムアミド、酢酸エチル、テトラヒドロフラン、シクロヘキサン、ジメチルスルホキシドなど従来、タンパク質自体では親和性が乏しく用いられることの少なかった溶媒中で、第一段階で得られたエステル化物にエポキシ樹脂や、ウレタン樹脂の原料化合物あるいは他の重合性ビニルモノマーなどを付加重合させ、あるいは合成高分子とグラフト重合させるなどいわゆる従来の重合技術を組み合わせて、タンパク質誘導体を製造する。

【0007】このような製造方法について、各様ごとに詳しく説明する。

(1) 第1の様様(タンパク質のエステル化物の製造)：タンパク質の水溶液、微粉末あるいはその懸濁液と過剰の多官能性アルコールを反応させてエステル化を行ない、タンパク質側鎖のカルボキシル基を鎖延長することにより、タンパク質のエステル化物を製造することができる。本発明で用いられるタンパク質は、特に限定されるものではなく、例えば、ゼラチン、コラーゲン、カゼイン等が例示される。また、これらのタンパク質を含むクロムなめし革のような皮の皮革粉、例えば牛皮、豚皮、羊皮などの皮革粉を用いてもよい。

【0008】本発明においては、タンパク質の水溶液、微粉末あるいはその懸濁液に、多官能性アルコールを加え、エステル化反応を行うことにより、タンパク質のエステル化物を得ることができる。ここでいう多官能性アルコールとしては、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリンあるいはブタンジオール、プロパンジオール等の分子内に2個以上の水酸基を有するアルコールが挙げられる。得られたエステル化物の延長された側鎖に存在する水酸基をウレタン化する方法としては、該エステル化物とイソシアネート基を持つ化合物を反応させることにより行われる。具体的には例えば、エステル化物をイソシアネート基を持つ化合物と反応させた後、ポリオールやジアミンを用いてウレタン化してもよい。また、イソシアネート基を持つ化合物として、末端ジイソシアネートのプレポリマーを用いて該エステル化物と反応させてウレタン化し、タンパク質誘導体としてもよい。ここで用いるイソシアネート基を持つ化合物やポリオール、ジアミンは目的に応じて選択することができ、通常は汎用のものでよい。

【0009】これらの多官能性アルコールの使用量は、特に限定されることはないが、通常タンパク質中のカルボキシル基に対し過剰量が用いられ、具体的には前記タンパク質1gに対し、0.0015～0.1モルの量が適量である。エステル化は反応温度として通常10～100°Cの範囲で任意に行うことができ、反応に要する時間は、多官能性アルコールの使用量および反応温度によりエステル化率を任意に選択できるため一義的には定まらないが、通常1時間～4日間の範囲で選ばれる。これ

らの多官能性アルコールを前記タンパク質と反応させることにより、タンパク質中のグルタミン酸(Glu)、アスパラギン酸(Asp)等の側鎖カルボキシル基がエステル化され、鎖延長される。このようにして延長された鎖には、多官能性アルコール由来の種々の官能基を有するタンパク質のエステル化物が得られる。例えば、前記の多官能性アルコールのうち、多価アルコールを用いた場合は、延長された鎖に水酸基を有するタンパク質のエステル化物が得られ、また、不飽和結合を有するアルコールを用いた場合には、延長された鎖に不飽和基を有するタンパク質のエステル化物が得られる。

【0010】(2) 第2の様様(タンパク質誘導体の製造)：前記の第1の様様において、多官能性アルコールとして多価アルコールを行い、鎖延長された側鎖に多価アルコール由来の水酸基を有するタンパク質のエステル化物を合成し、次いで該水酸基にイソシアネート基を持つ化合物を反応させウレタン化することにより、タンパク質誘導体を製造することができる。ここで用いられる多価アルコールとしては、前記のような多官能性アルコールのうち、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリンあるいはブタンジオール、プロパンジオール等の分子内に2個以上の水酸基を有するアルコールが挙げられる。得られたエステル化物の延長された側鎖に存在する水酸基をウレタン化する方法としては、該エステル化物とイソシアネート基を持つ化合物を反応させることにより行われる。具体的には例えば、エステル化物をイソシアネート基を持つ化合物と反応させた後、ポリオールやジアミンを用いてウレタン化してもよい。また、イソシアネート基を持つ化合物として、末端ジイソシアネートのプレポリマーを用いて該エステル化物と反応させてウレタン化し、タンパク質誘導体としてもよい。ここで用いるイソシアネート基を持つ化合物やポリオール、ジアミンは目的に応じて選択することができ、通常は汎用のものでよい。

【0011】(3) 第3の様様(タンパク質誘導体の製造)：前記の第1の様様において、多官能性アルコールとして多価アルコールを行い、鎖延長された側鎖に多価アルコール由来の水酸基を有するタンパク質のエステル化物を合成し、次いで該水酸基にエポキシ基を持つ化合物を反応させ、さらに樹脂化することにより、タンパク質誘導体を製造することができる。ここで用いられる多価アルコールとしては、第2の様様の場合と同様のものが用いられる。また、エポキシ基を持つ化合物としては、例えばエピクロロヒドリン等が挙げられ、これを用いてエステル化物をエポキシ化した後、例えば多価フェノールを反応させて、順次樹脂化してもよく、あるいは末端エポキシ化した樹脂をエステル化物の水酸基に反応させ、タンパク質誘導体としてもよい。

【0012】(4) 第4の様様(タンパク質誘導体の製造)：前記の第1の様様において、多官能性アルコール

として不飽和結合を有するアルコールを用い、鎖延長された側鎖に不飽和結合を有するアルコール由來の不飽和基を有するタンパク質のエステル化物を合成し、次いで該不飽和基に重合開始剤の存在下ビニルモノマーを付加重合させるか、または合成高分子をグラフト重合させるか、あるいは合成高分子に該不飽和基を有するタンパク質のエステル化物をグラフト重合させることにより、タンパク質誘導体を製造することができる。ここで用いられる不飽和結合を有するアルコールとしては、前記のようなアリルアルコール、4-アリルカチコール、アリルカルビノール等が挙げられる。このような不飽和基を有するエステル化物を用いてタンパク質誘導体を製造するには、種々の方法が挙げられる。例えば、①従来の重合開始剤を用いて種々の重合性ビニルモノマーと付加重合させる、②合成高分子をエステル化物にグラフト重合させる、③合成高分子にエステル化物をグラフト重合させる方法が挙げられる。

【0013】前記①における重合開始剤としては、例えば過酸化ベンゾイルや、アソビスイソブチロニトリルなどであり。さらに、放射線重合や紫外線重合あるいはメカノケミカル反応による重合などを利用した公知の重合技術を用いてもよい。また、重合性ビニルモノマーとしては、塩化ビニル、エチレン、ステレン、メチルメタクリレート、ブタジエン、クロロブレンなどのほか、シリコン系モノマーを用いることもできる。前記②または③においては、エステル化物の不飽和基を合成高分子や合成高分子成形品上で重合開始剤により開裂させて、該エステル化物を合成高分子にグラフトさせたり、あるいは逆に合成高分子を該エステル化物にグラフトすることにより行われる。ここで用いられる重合開始剤は、前記①で列記したものと同様のものが使用できる。また、合成高分子としてはポリ塩化ビニル、ポリエチレン、ポリアミド樹脂、シリコンゴム、ポリブタジエンゴム、クロロブレンゴム、熱可塑性ゴムなどが挙げられる。但し、ゴムについては加硫物でもグラフト可能であるが、未加硫物に比べてその効果は小さい。

【0014】本発明におけるタンパク質誘導体は、前記のような第1の態様により得られるエステル化物を中心として、第2～4の各態様により得られるものである。このようにして得られるタンパク質誘導体の構造上の特徴は、タンパク質の側鎖にウレタン結合を有する（第2の態様で得られる）、タンパク質の側鎖がエボキシ化されている（第3の態様で得られる）、およびタンパク質の側鎖に合成高分子が結合している（第4の態様で得られる）点が挙げられる。

【0015】このようなタンパク質のエステル化物あるいはタンパク質誘導体を用いて皮革様成形品用樹脂組成物とするには、これらを熱可塑性樹脂と混合することにより行なう。本発明で用いる熱可塑性樹脂としては、通常のものが使用可能であり、その例を挙げれば、ポリエ

チレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリアミド系樹脂、ポリステレン系樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ABS樹脂、ポリエチル系樹脂、熱可塑性ゴム系樹脂等が挙げられる。

【0016】前記したタンパク質のエステル化物またはタンパク質誘導体と熱可塑性樹脂との混合割合は、熱可塑性樹脂100重量部に対し、タンパク質のエステル化物またはタンパク質誘導体1～50重量部が適量である。タンパク質のエステル化物またはタンパク質誘導体が1重量部より少ない量では吸湿性、放湿性、透湿性、肌触り感等の改質効果がみとめられず、50重量部より多くを用いた場合には成形時の加工性が低下したり、価格の上昇などの問題が生じ好ましくない。これらのタンパク質のエステル化物またはタンパク質誘導体と熱可塑性樹脂の粒径は特に限定するものではないが、両者が十分に混合するためには細かいものがよく、特にタンパク質のエステル化物またはタンパク質誘導体には熱可塑性がないことからできるだけ細かいもの例えば、500μm以下のもの、好ましくは400μm以下のものを使用すると得られる成形品の表面の仕上がりが滑らかで風合のよいものが得られる場合が多い。しかし、上記した粒状のものの他、管内状のものまたは繊維状のものの使用も可能である。混合には通常用いられるヘンシェルミキサーまたはナウターミキサー等が用いられる。また、本発明の組成物中には、可塑剤、安定剤、顔料、帶電防止剤、防錆剤、滑剤など通常、成形品を製造する場合に添加される添加剤を適宜、適量を添加することもできる。また、これらの添加剤は後述のように成形品の調製時に適宜添加してもよい。

【0017】本発明の皮革様成形品は、本発明の皮革様成形品用樹脂組成物を用いて成形することにより製造することができる。すなわち、前記したタンパク質のエステル化物あるいはタンパク質誘導体と熱可塑性樹脂を混合して本発明の組成物を調製した後、インフレーションなどの常法により成形することにより、各種の皮革様成形品を製造することができる。成形品としては、例えばフィルムやシート等が挙げられる。例えば、フィルムやシートを製造する場合には、可塑剤、安定剤、顔料、充填剤、帶電防止剤、防錆剤、滑剤など一般にフィルムやシートを製造するときに樹脂に混合する接着用薬剤を適宜、多め本発明の組成物中に添加しておくか、あるいは成形時に適宜、適量を使用することができる。具体的には、熱可塑性樹脂とタンパク質のエステル化物あるいはタンパク質誘導体とからなる組成物および前記の樹脂用薬剤は、例えばパンバリーミキサー、多軸ロールなどにより溶解・混合した後、インフレーションなど通常の方法によりフィルムあるいはシートとされる。

【0018】

【実施例】以下に、製造例および実施例を挙げて詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。

【0018】製造例1

500mlの攪拌機付きセバラブルフラスコにアルカリ処理ゼラチン（コニカゼラチン（株）製、分子量約10万のαゼラチン）4.8g（乾物量）を入れ、これを蒸留水100mlで溶解する。つぎに、50mlのアリルアルコールを加え、50°Cで24時間反応させた。このエステル化物を回収するため、溶媒である水と、反応にあずからなかった過剰のアリルアルコールを50°C減圧下で蒸発させた後、引き続き、50°Cで24時間減圧下で完全に乾燥除去した。得られたエステル化物を再び蒸留水100mlで溶解し、上記と同様の操作を3回繰り返した結果、エステル化物の収量が恒量に達した。最終収量は、4.8gとなった。得られた微粉末は、平均粒径が約40μmであり、拡散反射法FT-IRによる1724cm⁻¹の吸収およびヒドロキサム酸一鉄(III)による墨色反応により、黄色から赤紫色への墨色からエステル結合が存在することが確認された。また200MHzのNMR分析によりゼラチンのカルボキシル基の約9.1%がエステル化されたゼラチンのエステル化物（ゼラチン/アリルアルコール）であることが判明した。

【0019】製造例2

平均粒径約10μmのクロムなめし革（牛皮）粉末の乾物量換算5.1gを攪拌機付き500mlのセバラブルフラスコに50mlのアリルアルコールと共にに入れ懸濁状態とし、攪拌しながら50°Cで24時間反応させた。次に過剰のアリルアルコールを減圧下で留去した後、さらに40°Cで24時間減圧下で完全に留去した。得られたこのエステル化物を蒸留水100mlで洗浄し、製造例1と同様の手法で微量のアルコールを除去した。この操作を3回繰り返した結果、エステル化物（クロムなめし革/アリルアルコール）の収量が恒量に達した。得られた最終収量は52.4gで、重量増加によるエステル化率は約37%であった。

【0020】製造例3

攪拌機付き500mlのセバラブルフラスコに50mlのジエチレングリコールと5.3gのカゼイン（試薬1級）および0.1N HCl 50mlとを入れ、攪拌しながら、50°Cに保って反応させた。24時間反応させた後、停止し、反応物をメタノール中に沈殿させ、繰り返し水洗して、結合に関与しなかったジエチレングリコールを完全に除去した。これを風乾した後、さらに減圧乾燥を行って、微量の水分を除去した。この結果、53.6gの平均粒径約50μmのエステル化物（カゼイン/ジエチレングリコール）を得た。

【0021】製造例4

製造例1で得られたエステル化物（ゼラチン/アリルアルコール）4.0gとラジカル開始剤ベンゾイルペオキ

サイド（以下、BPOという）の2mmol/リットルのトルエン溶液100mlとを攪拌機付き7リットルのセバラブルフラスコに入れた後、さらにステレンモノマー3.8gと250mlのトルエンを加えて、窒素置換後50°Cで3時間反応させた。次いでメタノールを加えて反応を停止させた後、得られたグラフト物中のステレンモノマー、および結合に関与しないポリスチレンをアセトンで洗浄して除去し、4.3gのタンパク質誘導体（ゼラチン/ポリスチレングラフト物）を得た。

【0022】製造例5

攪拌機付き300mlのセバラブルフラスコに平均粒径約200μmの塩化ビニル粉末50gと製造例1で得られたエステル化物（ゼラチン/アリルアルコール）4.5gを入れ、次いで3mmol/リットルBPOのジメチルスルホキシド溶液を1mlとトルエン50mlを加え50°Cで3時間反応させた。スツヅェで滤過した後、エタノールで充分洗浄を行なった後乾燥を行い、54.3gのタンパク質誘導体（ゼラチン/塩化ビニルグラフト物）を得た。

【0023】製造例6

製造例3においてジエチレングリコールに代えてブタンジオールを用い、カゼインに代えてゼラチンを用いた以外は、製造例3と同様にして得られたゼラチンの6.6%エステル化物（ゼラチン/ブタンジオール）を50°Cで24時間減圧乾燥し、水分を除去した後、その10.2gをジメチルスルホキシドに溶解して約15%溶液とした。この溶液を攪拌しながら、-NCO/OHの当量比を1.02としてトリシンジイソシアネートを加え、タンパク質誘導体（ゼラチン/ウレタン化合物複合体）を得た。

【0024】製造例7

製造例6と同様にして得たエステル化物（ゼラチン/ブタンジオール）50gと2gの苛性ソーダとを250mlの蒸留水に溶解した。一方、50mlのジメチルスルホキシドを入れた滴下ロート、およびコンデンサー付きの三つ口フラスコに20mlのエピクロルヒドリンを入れた。次に、エステル化物の苛性ソーダ溶液を滴下ロートから約1.0分かけて滴下し、攪拌しながら5時間反応を行った。反応後、混合物を過剰のアセトンに注いで滤過、洗浄を行った後、真空乾燥を行ってエステル化物のエポキシ化中間体とした。引き続き、このエポキシ化中間体の4.0gを250mlのジメチルスルホキシドに溶解した。この溶液をコンデンサーおよび滴下ロートを付けた三つ口フラスコに入れ、60°Cに加熱し、ビスフェノールA 8.5mmolを加えた。溶解後、ビスフェノールAと等モル量の4.0%苛性ソーダ溶液を徐々に加え、6時間反応させた。反応停止後、反応物は過剰のアセトンで滤過し、繰り返し洗浄した。

【0025】次に、この中に含まれる苛性ソーダを除くためこの反応生成物をビスキングチューブに入れ、pH

7. 2のホウ酸ソーダ溶液中で2日間透析を行った後、乾燥したところ約5.3gの生成物を得た。この5.3gを硬化型の樹脂に変性するために、上記のエポキシ化中間体で行ったのと同様の操作を繰り返すことにより、末端の水酸基をエポキシ化したタンパク質誘導体（タンパク質／エポキシ化合物複合体）を得た。

【0026】製造例8

60°C、24時間減圧乾燥を行って水分を除去した製造例3のエステル化物（カゼイン／ジエチレングリコール）4.6.8gと100mlのジメチルスルホキシドとを反応容器に入れた。次に、Cの溶液をスターラーで機械しながら、0.52gのブタンジオールと100mlのジメチルスルホキシド溶液とを加え、つづいて3.6gのジフェニルメタンジイソシアネートを50mlのジメチルホルムアミドに溶かした溶液を添加した。つぎに、反応容器を50°Cに加温し、約2時間反応させた後、反応物をメタノールに沈殿させてポリマーを回収し、ポリマー中に残存する未反応混合物を酢酸エチルにより、24時間ソックスレー抽出した。この結果、得られたタンパク質誘導体（タンパク質／ウレタン化合物複合体）は、粉末状であった。

【0027】製造例9

BPOの3mmol/リットルのトルエン溶液を50ml採り、この溶液を混合管に入れ、予め、60°C、24時間減圧乾燥を行って水分を除去した製造例1で得たエステル化物（ゼラチン／アリルアルコール）（微粉末状）5.2.5gを加えた。さらに、常法により精製したクロロブレンモノマー10mlをこのトルエン混合溶液に溶解し、混合管内を窒素置換した後、60°C中で重合を開始した。6時間重合反応を行った後、反応混合物をメタノール中に注いでポリマーを回収した。得られたポリマー中に残存するモノマーならびにホモポリマーをベンゼンにより、24時間ソックスレー抽出を行った。減

圧乾燥により、得られたポリマーは約5.5gであった（タンパク質／合成高分子複合体）。

【0028】実施例1

ポリ塩化ビニル（三井東圧化学（株）製、ビニクロン4000M）を粉砕し、平均粒径約200μmとしたもの300gと製造例1で得たゼラチン／アリルアルコールのエステル化物（平均粒径：40μm）30gを混合して本発明の組成物を得た。さらに可塑剤としてジオクチルフルタレート90g、エポキシ化ブチルオレエート6g、安定剤としてカドミウムバリウム系有機複合体3gを加え、これらをパンパリーミキサーで充分混合した後、インフレーションによりフィルム化した。得られたシートは、吸湿性、放湿性、透湿性、肌触り感の良好なものであった。

【0029】実施例2

平均粒径約300μmに粉砕したポリエチレン（住友精化（株）製、フローセンA1003）200gと製造例1で得たゼラチン／アリルアルコールのエステル化物（平均粒径：40μm）を混合し、本発明の組成物を得た。さらにパンパリーミキサーで充分混合した後、インフレーションによりフィルム化した。得られたシートは、吸湿性、放湿性、透湿性、肌触り感の良好なものであった。

【0030】実施例3～10

実施例2と同様の方法により表1に示す各種のタンパク質のエステル化物あるいはタンパク質誘導体と平均粒径400μm以下に粉砕した熱可塑性樹脂との組み合わせにより、種々の組成物を得た。さらにパンパリーミキサーで充分混合した後、インフレーションによりフィルム化した。得られたシートは、いずれも吸湿性、放湿性、透湿性、肌触り感の良好なものであった。

【0031】

【表1】

| 実 施 例 | トリカロボンのメタリ化物又はトリカロボン誘導体 | | 熱可塑性樹脂 | | 成形温度 |
|-------------|-------------------------|-------|---|-------|-------|
| | 種類 | 重量 | 種類 | 重量 | |
| 3 | 製造例 2 | 30 g | ポリエチレン 住友精化(株) フローセン A1003 | 300 g | 180°C |
| 4 | 3 | 50 g | ポリマー酢酸ビニル共重合体 住友精化(株) フローバックD5020 | 300 g | 170°C |
| 5 | 4 | 100 g | ポリスチレン 昭和電工(株) エスプライト 2V | 300 g | 220°C |
| 6 | 5 | 120 g | ポリ塩化ビニル 三井東圧化学(株) ゼニクロン 4000M | 300 g | 190°C |
| 7 | 6 | 10 g | ポリプロピレン 三井石油化学(株) ハイボール B230 | 300 g | 210°C |
| 8 | 7 | 50 g | ポリエチレン 住友精化(株) フローセン A1003 | 300 g | 180°C |
| 9 | 8 | 20 g | ポリエステル 日本合成化学(株) ポリエスターKE710 | 300 g | 180°C |
| 10 | 9 | 50 g | ポリスチレン 昭和電工(株) エスプライト 2V | 300 g | 220°C |

【0032】

【発明の効果】本発明の皮革様成形品用樹脂組成物は、天然のタンパク質を化学修飾し、熱可塑性樹脂との親和性を強くしたものを構成成分としているため、該化学修

飾タンパク質が均一に熱可塑性樹脂中に分布している。そのため本発明の皮革様成形品用樹脂組成物を用いて皮革様成形品とした場合には、吸湿性、放湿性、透湿性、肌触り感の良好なものが得られる。

【手続補正書】

【提出日】平成4年11月10日

【手続補正1】

【補正対象審査名】明細書

【補正対象項目名】0029

【補正方法】変更

【補正内容】

【0029】実施例2

平均粒径約300μmに粉碎したポリエチレン(住友精

化(株)製、フローセンA1003)300gと製造例1で得たゼラチン/アリルアルコールのエステル化物(平均粒径:40μm)10gを混合し、本発明の組成物を得た。さらにパンパリーミキサーで充分混合した後、インフレーションによりフィルム化した。得られたシートは、吸湿性、放湿性、透湿性、肌触り感の良好なものであった。

フロントページの続き

(72)発明者 麻池 通蔵

兵庫県加古郡播磨町宮西346番地の1 住
友精化株式会社第1研究所内

(72)発明者 安井 三雄

京都府向日市春戸町淡川15-16